

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-12519

(43) 公開日 平成11年(1999) 1月19日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 M 5/00

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数25 O L (全 27 頁)

(21) 出願番号 特願平10-118678

(22) 出願日 平成10年(1998) 4月28日

(31) 優先権主張番号 特願平9-111435

(32) 優先日 平 9 (1997) 4月28日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿 2 丁目 4 番 1 号

(72) 発明者 宮 林 利 行

長野県諏訪市大和三丁目 3 番 5 号 セイコ

ーエプソン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 佐藤 一雄 (外 2 名)

(54) 【発明の名称】 耐光性に優れた画像を実現するインク組成物

(57) 【要約】

【課題】 耐光性に優れた印刷画像を実現するインク組成物の提供。

【解決手段】 紫外線吸収能および／または光安定化能を有し、かつ皮膜形成能を有するポリマーを微粒子としてインク組成物に添加することによって、インク組成物の耐光性を向上させることができる。よって、色材と、水と、水溶性有機溶剤と、ポリマー微粒子とを含んでなるインク組成物であって、該ポリマー微粒子が、皮膜形成能を有し、かつ紫外線吸収能および／または光安定化能を有するポリマーからなるインク組成物を用いることで、耐光性ある画像を実現することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】色材と、水と、水溶性有機溶剤と、ポリマー微粒子とを含んでなるインク組成物であって、該ポリマー微粒子が、皮膜形成能を有し、かつ紫外線吸収能および／または光安定化能を有するポリマーからなるものである、インク組成物。

【請求項 2】前記ポリマー微粒子が、紫外線吸収剤および／または光安定化剤を含有してなるポリマーからなるものである、請求項 1 記載のインク組成物。

【請求項 3】前記紫外線吸収剤または光安定化剤が、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、およびニッケル錯塩系紫外線吸収剤、ならびにヒンダードアミン系光安定化剤からなる群から選択されるものである、請求項 2 に記載のインク組成物。

【請求項 4】前記ポリマー微粒子が、紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を構造中に有するポリマーからなるものである、請求項 1 に記載のインク組成物。

【請求項 5】前記紫外線吸収能または光安定化能を有する部位が、ベンゾフェノン骨格、ベンゾトリアゾール骨格、ヒンダードフェノール骨格、サリチレート骨格、シアノアクリレート骨格、およびヒンダードアミン骨格からなる群から選択されるものである、請求項 4 に記載のインク組成物。

【請求項 6】前記ポリマー微粒子が 30℃以下のガラス転移点を有するものである、請求項 1～5 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 7】前記水溶性有機溶剤が 180℃以上の沸点を有するものである、請求項 6 に記載のインク組成物。

【請求項 8】前記ポリマー微粒子が、熱可塑性ポリマーを主成分とするポリマーからなるものである、請求項 1～7 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 9】前記熱可塑性ポリマーが、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-イタコン酸エステル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、およびポリアミドからなる群から選択されるものである、請求項 8 記載のインク組成物。

【請求項 10】前記ポリマー微粒子が、単粒子構造を有するものである、請求項 1～9 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 11】前記ポリマー微粒子が、カルボキシル基またはスルホン酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項 10 に記載のインク組成物。

【請求項 12】前記ポリマー微粒子が、コア部分とそれを囲むシェル層とからなるコアシェル構造を有するものである、請求項 1～9 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 13】シェル層がカルボキシル基またはスルホン酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項 12 に記載のインク組成物。

【請求項 14】前記ポリマー微粒子の粒径が 5 nm～200 nm である、請求項 1～13 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 15】前記ポリマー微粒子が、ポリマーエマルジョンの分散粒子としてインク組成物中に分散されてなる、請求項 1～14 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 16】前記ポリマーエマルジョンが 30℃以下の最低成膜温度を有するものである、請求項 15 に記載のインク組成物。

【請求項 17】前記水溶性有機溶媒が 180℃以上の沸点を有するものである、請求項 16 記載のインク組成物。

【請求項 18】前記色材が染料または顔料である、請求項 1～17 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 19】インクジェット記録方法に用いられる、請求項 1～17 のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項 20】インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方法であって、インク組成物として請求項 1～19 のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、記録方法。

【請求項 21】インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項 1～19 のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

【請求項 22】記録媒体に請求項 1～19 のいずれか一項に記載のインク組成物と、該インク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を含んでなる反応液とを付着させて画像を形成する工程を含んでなる、記録方法。

【請求項 23】前記インク組成物および／または前記反応液がインクジェット記録方法によって記録媒体に付着される、請求項 22 に記載の記録方法。

【請求項 24】前記反応液が、反応剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるものである、請求項 23 に記載の記録方法。

【請求項 25】前記反応剤が、多価金属塩またはポリアリルアミンもしくはその誘導体である、請求項 24 記載の記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の背景】

発明の分野

本発明はインク組成物に関し、更に詳しくはインクジェット記録方法に好ましく用いられるインク組成物に関する。

【0002】背景技術

インク組成物を用いた記録方法にあっては、色材を溶解または分散させる溶媒成分が必須である。この溶媒成分は安全性の観点から水および水溶性有機溶媒との混合溶媒が広く用いられている。インク組成物が記録媒体上に適用されると、この溶媒成分が記録媒体にしみこむかまたは蒸発することで、色材成分を記録媒体上に定着させ、文字または画像の記録が行われる。得られた画像には種々の性能が要求される。

【0003】それら要求性能の中で耐光性については、その性能を改善するために種々の提案がなされている。水溶性染料はその良好な水溶性ゆえ水性インク組成物の色材として多用されているが、一般に耐光性に劣ることが指摘されている。そこで、耐光性に優れる顔料などの非水溶性の色材を分散させたインク組成物が提案されている。

【0004】しかしながら、カーボンブラックのような無機顔料および銅フタロシアニン顔料のような含金属有機顔料は耐光性に優れるが、他の有機顔料の多くは十分な耐光性が得られないことが指摘されていた。よって、このような有機顔料を色材として用いたインク組成物の耐光性を向上させる手法が求められているといえる。また、染料はその利用可能な種類の多さが魅力であり、染料を色材として含むインク組成物にあっても画像の耐光性の改善が図れる手法が望まれていた。

【0005】さらに近時、カラー画像を複数のインク組成物で形成することが行われている。このような複数のインク組成物を用いるカラー画像にあっては、一色でも耐光性に劣るものが存在すると画像の色相が変わりカラー画像の品質が極端に劣化する。よって、カラーインク組成物にあっては、より制御された耐光性が要求される。

【0006】また、最近、インクジェット記録プリンタが広く普及し始めている。このインクジェット記録方法は、インク組成物の小液滴を飛翔させ、紙等の記録媒体に付着させて印刷を行う印刷方法である。この方法は、比較的安価な装置で高解像度、高品位の画像を、高速で印刷可能という特徴を有する。特にカラーインクジェット記録装置は、画像品質が向上し、写真の出力機としても利用され、デジタル印刷機、プロッター、CAD出力デバイス等としても利用されるに至っている。このような広く利用されるに至っているインクジェット記録プリンタによって印刷された画像は、様々な利用の形態が考えられ、特に写真仕様の印刷物などはディスプレイとして長時間蛍光灯または屋外等の直射日光に暴露される場所におかれることが考えられる。よって、インクジェット記録方法に用いられるインク組成物において耐光性は

極めて重要な要求性能となっている。

【0007】インク組成物の耐光性を向上させる手段として、紫外線吸収剤または光安定剤のインク組成物中への添加が考えられる。しかしながら、紫外線吸収剤および光安定化剤の多くは油溶性であることから、水溶性インク組成物に十分な量を存在させることが難しい。

【0008】一方、インクジェット記録方法として、最近新たに、多価金属塩溶液を記録媒体に適用した後、少なくとも一つのカルボキシル基を有する染料を含むインク組成物を適用する方法が提案されている（例えば、特開平5-202328号公報）。この方法においては、多価金属イオンと染料とから不溶性複合体が形成され、この複合体の存在により、耐水性がありかつカラーブリードがない高品位の画像を得ることができるとされている。

【0009】また、少なくとも浸透性を付与する界面活性剤または浸透性溶剤および塩を含有するカラーインクと、この塩との作用により増粘または凝集するブラックインクとを組合せて使用することにより、画像濃度が高くかつカラーブリードがない高品位のカラー画像が得られるという提案もなされている（特開平6-106735号公報）。すなわち塩を含んだ第一の液と、インク組成物との二液を印字することで、良好な画像が得られるとするインクジェット記録方法が提案されている。

【0010】また、その他にも二液を印字するインクジェット記録方法が提案されている（例えば、特開平3-240557号公報、特開平3-240558号公報）。

【0011】

【発明の概要】本発明者らは、今般、紫外線吸収能および/または光安定化能を有し、かつ皮膜形成能を有するポリマーを微粒子としてインク組成物に添加することによって、インク組成物の耐光性を向上させる手法を提案する。

【0012】すなわち、本発明は、耐光性に優れた印刷画像を実現するインク組成物の提供をその目的としている。

【0013】より具体的には、本発明は、耐光性のみならず、耐擦過性、耐水性、さらには、にじみやカラーブリードのない優れた印字品質の画像を得ることができるインク組成物の提供をその目的としている。

【0014】さらに、本発明は、インクジェット記録方法に用いられた場合に吐出安定性に優れ、保存安定性にも優れるインク組成物の提供をその目的としている。

【0015】さらにまた、本発明は、いわゆる二液を用いた記録方法において品質の良好な画像、とりわけにじみおよびカラーブリードの無い画像、を得ることができるインク組成物の提供をその目的としている。

【0016】そして、本発明によるインク組成物は、色材と、水と、水溶性有機溶剤と、ポリマー微粒子とを含

んでなるインク組成物であって、該ポリマー微粒子が、皮膜形成能を有し、かつ紫外線吸収能および／または光安定化能を有するポリマーからなるものである。

【0017】

【発明の具体的説明】

1. インク組成物

本発明によるインク組成物はインク組成物を用いた記録方式に用いられる。インク組成物を用いた記録方式とは、例えば、インクジェット記録方式、ペン等による筆記具による記録方式、その他各種の印字方式が挙げられる。特に本発明によるインク組成物は、インクジェット記録方法に好ましく用いられる。

【0018】本発明によるインク組成物は、基本的に、色材と、水と、水溶性有機溶剤と、ポリマー微粒子とを含んでなる。そして、このポリマー微粒子は、皮膜形成能を有し、かつ紫外線吸収能および／または光安定化能を有するポリマーからなるものである。

【0019】2. ポリマー微粒子

本発明によるインク組成物において用いられるポリマー微粒子は、皮膜形成能を有するものである。

【0020】本発明において皮膜形成能を有するポリマー微粒子とは、それが含まれるインク組成物が乾燥した際に、均質な皮膜を形成するものを意味する。以下の理論はあくまで仮定であって、本発明が以下の理論に限定されないことを条件に、本発明によるインク組成物が耐光性に優れた画像を実現する理由を述べれば以下の通りである。本発明によるインク組成物が記録媒体に付着すると、溶媒成分が記録媒体にしみてむかまたは蒸発し、色材を記録媒体上に定着させる。その際、インク組成物中に含まれるポリマー微粒子が皮膜形成能を有することから、色材成分を覆う皮膜が形成される。この膜は、紫外線吸収能および／または光安定化能を有するポリマーからなることから、紫外線吸収能および／または光安定化能を有するものとなる。より具体的には、色材が顔料である場合、顔料がその中に分散した皮膜が形成される。紫外線は、この皮膜に遮られ、その中の顔料までに至らないことから、画像は耐光性を有するものとなる。また、色材が染料である場合、染料がその中に取り込まれた皮膜が記録媒体の表面に形成されるとともに、一部の染料は記録媒体を染めてその中に定着すると考えられる。紫外線は、この皮膜に遮られ、その膜中またはその下にある染料が定着した記録媒体の層まで至らないことから、画像は耐光性を有するものとなると考えられる。

【0021】本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子の粒径は5nm～200nm程度であるのが好ましく、より好ましくは5nm～100nm程度である。

【0022】また、本発明によるインク組成物中のポリマー微粒子の含有量はインク組成物の1～10重量%程度が好ましく、より好ましくは1～5重量%の範囲である。本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は

単粒子構造を有するものであるのが好ましい。さらに別の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子はコア部分とそれを囲むシェル層とからなるコアシェル構造を有するものであるのが好ましい。

【0023】本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、ポリマーエマルジョンの分散粒子としてインク組成物中に分散されてなるのが好ましい。すなわち、本発明によるインク組成物を調製するにあたり、ポリマー微粒子は、ポリマーエマルジョンの形態で、インク組成物を構成する成分と混合されるのが好ましい。本発明の好ましい態様によれば、ポリマーエマルジョン中のポリマー微粒子の粒子径は200nm程度以下が好ましく、より好ましくは5～100nm程度である。本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子を構成するポリマーのガラス転移点が30℃以下であるものが好ましい。このようなポリマーを用いることで、本発明によるインク組成物は、常温においてより確実に皮膜を形成する。

【0024】さらに本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子がポリマーエマルジョンの分散粒子としてインク組成物中に分散されてなる場合、ポリマーエマルジョンの最低成膜温度が30℃以下であることが好ましい。ここで、最低成膜温度とは、ポリマーエマルジョンをアルミニウム等の金属板の上に薄く流延し、温度を上げていった時に透明な連続フィルムの形成される温度をいう。この態様によれば、印刷物の速乾性、指触性、耐擦性、および耐水性の向上を図ることができる。

【0025】また、本発明の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は熱可塑性ポリマーを成分とするものであることが好ましい。また、ポリマーは架橋されていてもよい。熱可塑性ポリマーの例としては、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-イタコン酸エステル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、およびポリアミドが挙げられるが、これらに限定されるものではない。

【0026】本発明の第一の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、紫外線吸収剤および／または光安定化剤を含有したポリマーからなる。

【0027】また、本発明の第二の好ましい態様によれば、ポリマー微粒子は、紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を構造中に有するポリマーからなる。上記したように、紫外線吸収剤および光安定化剤の多くは油溶性であることから、水溶性インク組成物に十分な量存在させることが難しい。しかしながら、本発明によれば、それによって印刷される画像に十分な耐光性を与えることができる水溶性インク組成物を得ることがで

きる。また、上記第一および第二の態様のいずれにあっても、ポリマー微粒子中の紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位の存在量および紫外線吸収剤および／または光安定化剤の存在量を基本的に任意に設定できることから、その紫外線吸収能および／または光安定化能を任意に設定できるとの利点を得ることができる。

【0028】なお、本発明において紫外線吸収能および紫外線吸収剤と、光安定化能および光安定化剤とは、当業界において理解されている定義に従うものである。すなわち、その作用機序から、紫外線吸収能および紫外線吸収剤とは、一般に、紫外線のもつ強力なエネルギーを、ケト・エノール型互変異性により徐々に熱エネルギーに変換して放出し、安定化するものを意味し、一方光安定化能および光安定化剤とは、ラジカルの捕捉、ヒドロペルオキシドの分解、重金属の捕捉、一重項酸素の消光によって安定化するものを意味する。本発明にあっては、そのいずれかが存在すればよいが、本発明の好ましい態様によれば、その両方が共に存在していることが好ましい。

【0029】2-1. 第一の態様のポリマー微粒子
本発明の第一の態様によるポリマー微粒子は、後記するポリマー成分に、紫外線吸収剤および／または光安定化剤を物理的に混合したものである。

【0030】本発明において利用可能な紫外線吸収剤および光安定化剤としては、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、およびニッケル錯塩系紫外線吸収剤、ならびにヒンダードアミン系光安定化剤からなる群から選択されるものが挙げられる。

【0031】さらに具体的には、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤としては、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン、2, 2', 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノンが挙げられる。

【0032】また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤としては、2(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-4'-オクトキシフェニル)ベンゾトリアゾール、2(2'-ヒドロキシ-3'-tert-ブチル-5'-メチルフェニル)5-クロロベンゾトリアゾールが挙げられる。

【0033】さらに、サリチレート系紫外線吸収剤としては、フェニルサリチレート、p-tert-ブチルフェニルサリチレート、p-オクチルフェニルサリチレートが挙げられる。

【0034】また、シアノアクリレート系紫外線吸収剤としては、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート、メチル-2-シアノ-3-メチル-3-

(p-メトキシフェニル)アクリレート、ブチル-2-シアノ-3-メチル-3-(p-メトキシフェニル)アクリレートが挙げられる。

【0035】さらに、ニッケル錯塩系紫外線吸収剤としては、ニッケルビス(オクチルフェニル)サルファイド、2, 2'-チオビス(4-tert-オクチルフェレート)-n-ブチルアミンニッケル(II)、2-2'-チオビス(4-tert-オクチルフェレート)-2-エチルヘキシルアミンニッケル(II)、2-2'-チオビス(4-tert-オクチルフェレート)トリエタノールアミンニッケル(II)が挙げられる。

【0036】また、ヒンダードアミン系光安定化剤としては、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン骨格を持つもので、2, 2, 6, 6-テトラメチルピペリジン-1-オキシ(トリアセトン-アミン-N-オキシ)が挙げられる。

【0037】また、これら紫外線吸収剤または光安定化剤として市販されているものを用いることも可能である。それらの具体例として、次のものが挙げられる。

【0038】まず、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤として、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン(SEESORB 100(シブロ化成)、バイオソープ 100(共同)、KEMISORB 10(ケミプロ化成)、ASL 23(湘南化学工業)、UVINUL 400(BASF)、Inhibitor DHBP(Eastman Kodak))、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン(Sumisorb 110(住友)、SEESORB 101(シブロ化成)、バイオソープ 110(共同)、KEMISORB 11(ケミプロ化成)、ASL 24(湘南化学工業)、UVINUL M-40(BASF)、サイアソープ UV 9(ACC)、トミソープ 300(吉富))、2-ヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン-5-スルホン酸(SEESORB 101 S(シブロ化成)、KEMISORB 11 S(ケミプロ化成)、ASL 24 S, 24 ST(湘南化学工業)、UVINUL MS-40(BASF)、サイアソープ UV 284(ACC)、ハリソープ 101 S(吉富))、2-ヒドロキシ-4-n-オクトキシベンゾフェノン(アデカスタブ 1413(旭電化)、Sumisorb 130(住友)、SEESORB 102(シブロ化成)、KEMISORB 12(ケミプロ化成)、バイオソープ 530(共同)、サイアソープ UV 531(ACC)、トミソープ 800(吉富)、ハリソープ 108(播磨))、2-ヒドロキシ-4-n-ドデシルオキシベンゾフェノン(Inhibitor DHBP(Eastman Kodak)、SEESORB 103(シブロ化成)、KEMISORB 13(ケミプロ化成)、UV-ehek Ald-320(Ferro))、ビス(5-ベンゾイル-4-ヒドロキシ-2-

メトキシフェニル)メタン(アデカスタブ LA-51 (旭電化))、2, 2'-ジヒドロキシ-4-メトキシベンゾフェノン(KEMISORB111(ケミプロ化成)、サイアソープ UV 24(ACC))、2, 2'-ジヒドロキシ-4, 4'-ジメトキシベンゾフェノン(UVINUL D-49(BASF))が挙げられる。

【0039】また、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤として、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾール(アデカスタブ LA-32 (旭電化)、Sumisorb 200(住友)、SEESORB 701(シプロ化成)、TINUVIN P(チバ・ガイギー)、KEMISORB 71(ケミプロ化成)、バイオソープ 520(共同)、JF-77(城北))、2-[2'-ヒドロキシ-3', 5'-ビス(α , α -ジメチルベンジル)フェニル]ベンゾトリアゾール(TINUVIN 234(チバ・ガイギー))、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)ベンゾトリアゾール(アデカスタブ LA-38(旭電化)、Sumisorb 320(住友)、SEESORB 705(シプロ化成)、TINUVIN 320(チバ・ガイギー)、バイオソープ 582(共同))、2-(2'-ヒドロキシ-3-*t*-ブチル-5'-メチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(アデカスタブ LA-36(旭電化)、Sumisorb 300(住友)、SEESORB 703(シプロ化成)、TINUVIN 326(チバ・ガイギー)、バイオソープ(共同)、トミソープ(吉富)、JF-600(城北))、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-ブチルフェニル)-5-クロロベンゾトリアゾール(アデカスタブ LA-34(旭電化)、SEESORB 702(シプロ化成)、TINUVIN 327(チバ・ガイギー)、KEMISORB 72(ケミプロ化成)、バイオソープ 580(共同))、2-(2'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-*t*-アミル)-ベンゾトリアゾール(Sumisorb 350(住友)、SEESORB 704(シプロ化成)、TINUVIN 328(チバ・ガイギー)、バイオソープ 591(共同))、2-(2'-ヒドロキシ-5'-*t*-オクチルフェニル)ベンゾトリアゾール(Sumisorb 340(住友)、SEESORB 709(シプロ化成)、バイオソープ 583(共同)、JF-83(城北)、Cyasorb UV5411(ACC))、2, 2'-メチレンビス[4-(1, 1, 3, 3-テトラメチルブチル)-6-(2*N*-ベンゾトリアゾール-2-イル)フェノール](アデカスタブ LA-31(旭電化))が挙げられる。

【0040】サリチレート系紫外線吸収剤として、フェニルサリシレート(SEESORB 201(シプロ化成)、サロールP(岩城)、KEMISORB 21

(ケミプロ化成))、4-*t*-ブチルフェニルサリシレート(SEESORB 202(シプロ化成)、プチサロール(岩城)、KEMISORB 28(ケミプロ化成)DICTBS(日本))が挙げられる。

【0041】シアノアクリレート系紫外線吸収剤として、エチル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート(SEESORB 501(シプロ化成)、バイオソープ 910(共同)、ユヒソレーター 300(第一化成工業)、UVINUL N-589(BASF))、2-エチルヘキシル-2-シアノ-3, 3'-ジフェニルアクリレート(UVINUL N-589(BASF))が挙げられる。

【0042】また、紫外線吸収剤として、高分子量のものが市販されており、例えば旭電化製のMARK LA-51、MARK LA-31、シプロ化成製のSEESORB 706、竹本油脂製のUVA 101等が利用可能である。

【0043】また、ヒンダードアミン系光安定化剤として、ビス-[2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル]セバケート(Sanol LS-770(三共)、アデカスタブ LA-77(旭電化))、ビス-[*N*-メチル-2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル]セバケート(Tinuvin 765(チバ・ガイギー)、SANOL LS 765(三共))、ビス-(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)-2-(3, 5-ジ-*t*-ブチル-4-ヒドロキシベンジル)-2-*n*-ブチルマロネート(TINUVIN 144(チバ・ガイギー))、テトラキス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル)-1, 2, 3, 4-ブタン テトラ カルボキシレート(アデカスタブ LA-57(旭電化))、テトラキス(1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル)-1, 2, 3, 4-ブタン テトラ カルボキシレート(アデカスタブ LA-52(旭電化))、2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジニル/トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタン テトラ カルボキシレート(アデカスタブ LA-67(旭電化))、1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジニル/トリデシル)-1, 2, 3, 4-ブタン テトラ カルボキシレート(アデカスタブ LA-62(旭電化))が挙げられる。

【0044】また、本発明の好ましい態様によれば、これら紫外線吸収剤および/または光安定化剤に加えてリン系酸化防止剤をさらに添加するのが好ましい。このリン系酸化防止剤の添加によって、ポリマーの変色および添加剤の変色が抑えられることから、インクの組成物および画像の色調変化が抑制されるという利点が得られる。

【0045】本発明の第一の態様によるポリマー微粒子の製造は好ましくは次のように実施することができる。

すなわち、(1) 反応種であるモノマーと重合触媒とからなる系に紫外線吸収剤および/または光安定剤を添加して重合反応を行い、得られたポリマーを有機溶剤に溶かし、攪拌した状態のそのポリマー溶液に水を添加してエマルジョン化する溶液乳化法、(2) 溶剤を用いずに、上記と同様にして得られたポリマーと乳化剤を溶融または混練ミキサーなどで練られた中へ水を少量ずつ添加する方法、または(3) 溶融されたポリマーを加熱された乳化剤水溶液中へかき混ぜながら徐々に添加してエマルジョン化する直接乳化法等によって得ることができる。また、別の態様によれば、(4) ポリマー微粒子は、紫外線吸収剤および/または光安定剤および触媒の存在下において、ポリオールとジイソシアネートまたはポリイソシアネートとを反応させ、得られたポリウレタンをエマルジョン化させて得ることも可能である。

【0046】また、別の態様によれば、本発明において用いられるポリマー微粒子は、公知の乳化重合によって得ることができる。具体的には、紫外線吸収剤および/または光安定剤をモノマーに溶解し、このモノマー成分を、他のモノマー成分と、重合触媒、および乳化剤を存在させた水中において乳化重合することによって得ることができる。ここで、使用可能な乳化剤としては、アニオン界面活性剤、ノニオン界面活性剤、およびこれらの混合物があげられる。アニオン界面活性剤としては、アルキルスルホン酸塩、アルキルスルホン硫酸塩、アルキルベンゼンスルホン酸塩、アルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルベンゼンスルホン硫酸塩、ジアルキルスルホコハク酸塩、脂肪酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテル硫酸塩、ポリオキシエチレンフェニルエーテル硫酸塩などが挙げられる。ノニオン界面活性剤は、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンポリスチリルフェニルエーテル、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレングリコール、ポリオキシエチレン-ポリオキシプロピレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレン脂肪酸エステル、ポリグリセリン脂肪酸エステル等が挙げられる。この乳化重合は、ポリマーエマルジョン形態のポリマー微粒子を製造するのに好ましい方法である。本発明の好ましい態様によれば、安定なポリマーエマルジョンを得る観点から、そのHLBが15から20の界面活性剤の利用が好ましい。

【0047】以上の製造法に用いられるモノマー成分は、上記したポリマー微粒子のポリマー成分を与えるものであれば特に限定されないが、その具体例としては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、イソプロピル(メタ)アクリレート、n-ブチル(メタ)アクリレート、イソブチル(メタ)アクリレート、n-アミル(メタ)アクリレート、イソアミル(メタ)アクリレート、n-ヘキシル(メタ)アクリレート、2-エチルヘキシル(メタ)アクリレート、オクチ

ル(メタ)アクリレート、デシル(メタ)アクリレート、ドデシル(メタ)アクリレート、オクタデシル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、2-ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレート、グリシジルメタクリレート、グリシジルアクリレート等のアクリル酸エステルまたはメタクリル酸エステルおよび酢酸ビニル等のビニルエステル類；アクリロニトリル、メタクリロニトリル等、スチレン、2-メチルスチレン、ビニルトルエン、n-ブチルスチレン、クロルスチレン、ビニルアニソール、ビニルナフタレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル類；塩化ビニリデン、フッ化ビニリデン等のハロゲン化ビニリデン類；エチレン、プロピレン、イソプロピレンブタジエン、ビニルピロリドン、塩化ビニル、ビニルエーテル、ビニルケトン、クロロブレン等と、カルボキシ基を含むアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸またはそのモノアルキルエステル、イタコン酸またはそのモノアルキルエステル、フマル酸またはそのモノアルキルエステルなどのエチレン性不飽和カルボン酸；アミド基を有するアクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミド等、アミノ基を含むN-メチルアミノエチルメタクリレート、N-メチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート等のアクリル酸またはメタクリル酸のアルキルアミノエステル類；N-(2-ジメチルアミノエチル)アクリルアミド、N-(2-ジメチルアミノエチル)メタクリルアミド、N、N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド、等のアルキルアミノ基を有する不飽和アミド類等と、ビニルピリジン等のモノビニルピリジン類、ジメチルアミノエチルビニルエーテルなどのアルキルアミノ基を有するビニルエーテル類；ビニルイミダゾール等、ビニルスルホン酸、スチレンスルホン酸およびその塩、2-アクリロイルアミノ-2-メチルプロパンスルホン酸、およびその塩等のスルホン基を有するものが挙げられる。これらのモノマーは、単独または二種以上を混合して用いることができる。

【0048】上記したように、ポリマー微粒子は、単粒子構造またはコアシェル構造とすることができ、この第一の態様のポリマー微粒子にあってもいずれの構造を採用することが可能である。

【0049】ここで、コアシェル構造のポリマー微粒子は、特に限定されないが、公知の手法により、一般的には多段階の乳化重合などによって製造することができる。

【0050】ポリマー微粒子がコアシェル構造である場合、紫外線吸収剤および/または光安定剤は、コア部とシェル層のいずれに存在してもよく、また両方に存在し

10

20

30

40

50

てもよい。

【0051】さらに本発明の好ましい態様によれば、第一の態様のポリマー微粒子が単粒子構造およびコアシェル構造のいずれにおいてもカルボキシル基またはスルホン酸基のいずれかの官能基を有するものであるのが好ましく、さらにアミド基、水酸基、またはアミノ基を有してなるものが好ましい。コアシェル構造の場合、シェル層にこれらの官能基が存在するのが好ましい。これらの基は、上記した製造法において、モノマーの構造中に存在させてもよく、またポリマー微粒子を得た後にその表面にグラフト重合等によって付加させてもよい。このような基の存在は次のような予想される機序から好ましいと思われるが、以下の理論はあくまで仮定であって本発明はこれに限定されるものではない。このようなポリマー粒子表面のカルボキシル基やスルホン酸基、アミド基、アミノ基、水酸基等の親水性基は、紙繊維を構成するセルロースの水酸基（OH基）と水素結合して、ポリマー微粒子と紙繊維とを強固に吸着させる。その結果、顔料等の色材の紙内部への浸透が抑制される。特に、ポリマー微粒子構造がコアシェル構造であってシェル層にカルボキシル基やスルホン酸基、アミド基、アミノ基、水酸基等の親水性基が含有される場合には、微粒子粒子表面のこれらの親水性基の存在する割合が高まるため、さらに効果が得られる。この紙繊維に吸着したポリマー微粒子の近傍の水および水溶性有機溶媒は紙内部に浸透し減少することからポリマー微粒子同士が合一し、さらに融着して、顔料等の色材を取り込んで皮膜が形成される。更に、これらの基を有するポリマー微粒子を含んだインク組成物は、インクジェットプリンターの記録ヘッドの撥水処理を施したノズルプレート表面を濡らさない。その結果、インクのノズルプレート表面の濡れによる吐出不良や飛行曲がりの発生ではなく吐出安定性に優れたものとなる。さらに、これらの基を有するポリマー微粒子を含んだインク組成物は、保存安定性に優れたものとなる。

【0052】2-2. 第二の態様のポリマー微粒子

本発明の第二の態様によるポリマー微粒子は、後記するポリマーの構造中に紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を有するポリマーからなる。この態様において利用可能な紫外線吸収能を有する部位としては、ベンゾフェノン骨格、ベンゾトリアゾール骨格、ヒンダードフェノール骨格、サリチレート骨格、およびシアノアクリレート骨格が挙げられ、また光安定化能を有する部位としてはヒンダードアミン骨格が挙げられる。

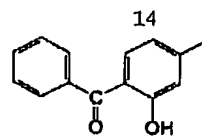
【0053】これら骨格の具体的構造を示せば、ベンゾフェノン骨格：

【0054】

【化1】

(8)

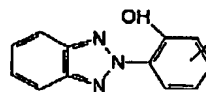
特開平11-12519



ベンゾトリアゾール骨格：

【0055】

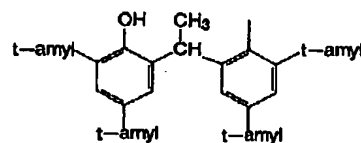
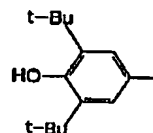
【化2】



ヒンダードフェノール骨格：

【0056】

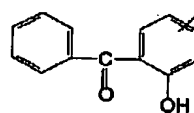
【化3】



サリチレート骨格：

【0057】

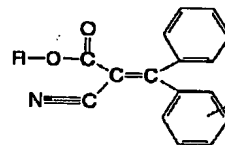
【化4】



シアノアクリレート骨格：

【0058】

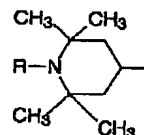
【化5】



および、ヒンダードアミン骨格：

【0059】

【化6】



である。

50 【0060】紫外線吸収能および／または光安定化能を

有する部位のポリマー構造中への導入は、上記骨格を分子構造中に有する共重合可能なモノマーと他のモノマーとを共重合させることによって実施することができる。

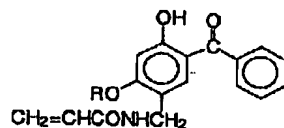
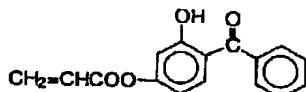
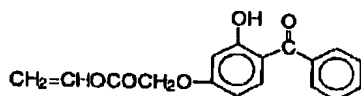
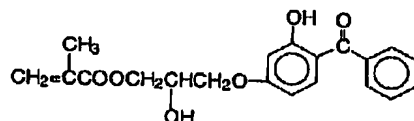
【0061】本発明において、紫外線吸収能および/または光安定化能を有する部位を有するモノマーの具体例は、上記した紫外線吸収能および/または光安定化能を有する部位と、メタクロイル基、アクリロイル基、ビニル基、アリル基等のエチレン性不飽和基とを有するもので*

* ある。

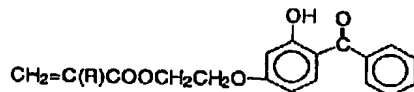
【0062】そのようなモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。まず、ベンゾフェノン骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。

【0063】

【化7】



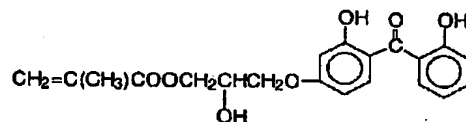
R = CH₃, (CH₂)₇CH₃



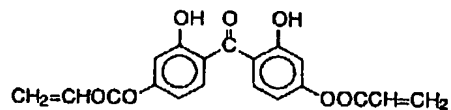
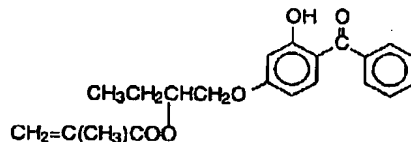
R = H, CH₃

【0064】

【化8】



40



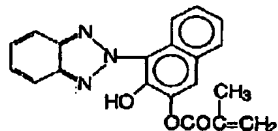
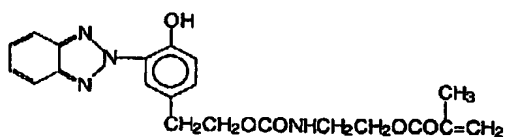
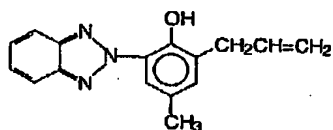
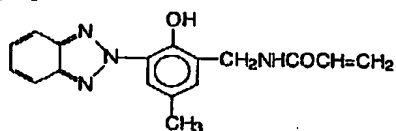
50 また、ベンゾトリアゾール骨格を有する紫外線吸収部位

17

を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。

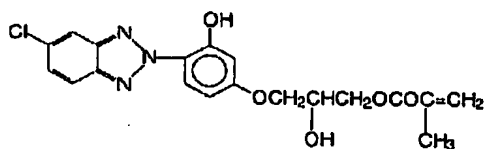
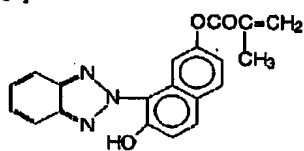
【0065】

【化9】



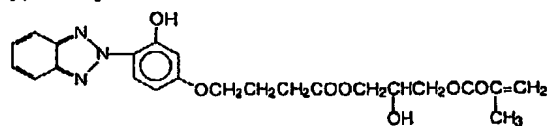
【0066】

【化10】

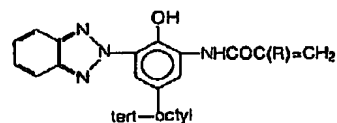
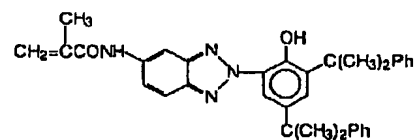


【0067】

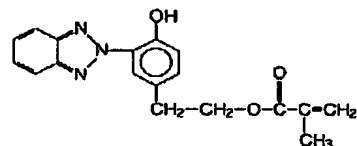
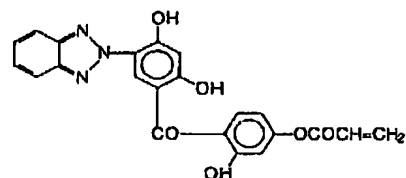
【化11】



10

R=H, CH₃

20



30

さらに、ヒンダードフェノール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。

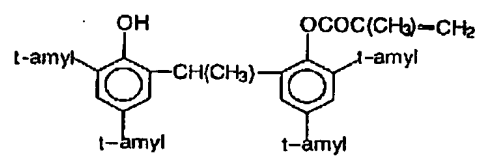
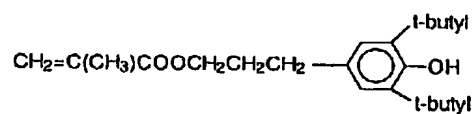
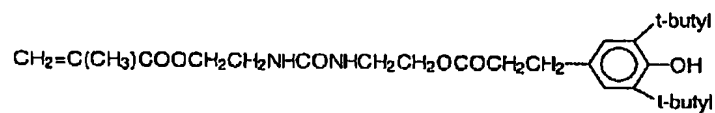
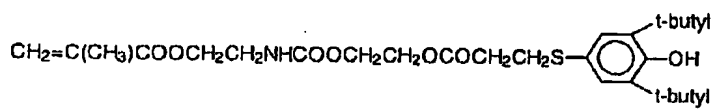
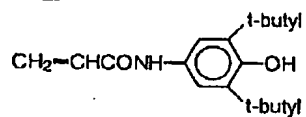
【0068】

【化12】

40

19

20

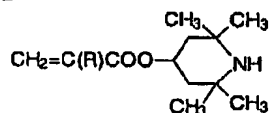


また、ヒンダードアミン骨格を有する光安定部位を有するモノマーの具体例としては、次のものが挙げられる。

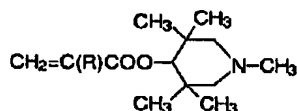
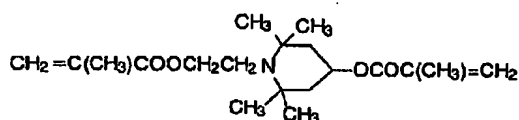
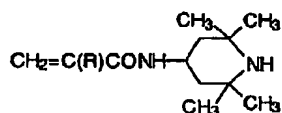
【0069】

【化13】

21

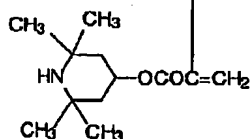
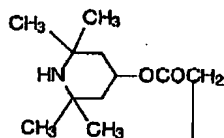
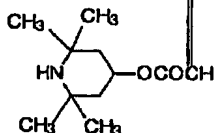
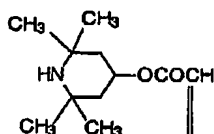
R = H, CH₃

22

R = H, CH₃

【0070】

【化14】



紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を有するモノマーとして、市販されているものを利用することも可能であり、市販品の例としては、ベンゾトリアゾール骨格を有する紫外線吸収部位を有するモノマーと

して、大塚化学株式会社から入手可能なR U V A - 9 3 (2-(2'-ヒドロキシ-5-メチルアクリルオキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール)が挙げられる。また、ヒンダートアミン骨格を有する光安定化部位を有するモノマーとして、旭電化工業株式会社から入手可能なアデカスタブL A - 8 2 (1, 2, 2, 6, 6-ペンタメチル-4-ビペリジルメタクリレート)、同L A - 8 7 (2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ビペリジルメタクリレート)が挙げられる。

【0071】この第二の態様によるポリマー微粒子は、紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を有するモノマーと、他のモノマーの種類を勘案して適宜選択される重合方法によって重合し、製造することができる。

【0072】本発明の好ましい態様によれば、本発明において用いられる第二の態様のポリマー微粒子は、公知の乳化重合によって得ることができる。具体的には、ポリマーを構成するモノマー成分と、紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を有するモノマーとを、重合触媒、および乳化剤を存在させた水中において乳化重合することによって得ることができる。

【0073】この第二の態様において用いることができるポリマーを構成するモノマー成分の具体例としては、上記第一の態様のポリマー微粒子を構成するモノマー成分と同様のものが挙げられる。また、上記の乳化重合において用いられる乳化剤の具体例についても、上記第一の態様において説明したものと同様のものが挙げられる。

【0074】また、この第二の態様のポリマー微粒子も、ポリマーエマルジョンの形態とされてよく、上記の乳化重合により好ましく製造することができる。また、ポリマーエマルジョンの形態とされた第二の態様のポリマー微粒子として、市販品を利用することも可能であり、その例としてはBASF社製のUVA-383MAおよびUVA-383MGが挙げられる。

【0075】上記したように、ポリマー微粒子は、単粒子構造またはコアシェル構造とすることができ、この第二の態様のポリマー微粒子にあってもいずれの構造を採用することが可能である。

【0076】ここで、コアシェル構造を有する第二の態様のポリマー微粒子は、上記第一の態様において説明したような手法によって同様に製造することができる。

【0077】また、ポリマー微粒子がコアシェル構造である場合、紫外線吸収能および/または光安定化能を有するポリマーは、コア部とシェル層のいずれを構成するものとされてもよく、また両方を構成してもよい。

【0078】また、第一の態様によるポリマー微粒子と同様に、この第二の態様によるポリマー微粒子にあっても、カルボキシル基またはスルホン酸基のいずれかの官能基を有するものであるのが好ましく、さらにアミド基、水酸基、またはアミノ基を有してなるものが好ましい。また、この第二の態様によるポリマー微粒子がコアシェル構造の場合、シェル層にこれらの官能基が存在するのが好ましい。

【0079】3. 色材

本発明によるインク組成物に含まれる色材は、染料、顔料のいずれであってもよいが、顔料が好ましい。

【0080】染料としては、直接染料、酸性染料、食用染料、塩基性染料、反応性染料、分散染料、建染染料、可溶性建染染料、反応分散染料、など各種染料を使用することができる。

【0081】また、顔料としては、無機顔料、有機顔料を使用することができる。無機顔料としては、酸化チタンおよび酸化鉄に加え、コンタクト法、ファーネス法、サーマル法などの公知の方法によって製造されたカーボンブラックを使用することができる。また、有機顔料としては、アゾ顔料（アゾレーキ、不溶性アゾ顔料、縮合アゾ顔料、キレートアゾ顔料などを含む）、多環式顔料（例えば、フタロシアニン顔料、ペリレン顔料、ペリノン顔料、アントラキノン顔料、キナクリドン顔料、ジオキサジン顔料、チオインジゴ顔料、イソインドリノン顔料、キノフラロン顔料など）、染料キレート（例えば、塩基性染料型キレート、酸性染料型キレートなど）、ニトロ顔料、ニトロソ顔料、アニリンブラックなどを使用できる。特に黒インクとして使用されるカーボンブラックとしては、三菱化学製のNo.2300, No.900, MCF88, No.33, No.40, No.45, No.52, MA7, MA8, MA100, No2200B 等が、

10

20

30

40

50

en3500, Raven1255, Raven700 等が、キャボット社製のRegal 400R, Regal 330R, Rega 1660R, Mogul L, Monarch700, Monarch 800, Monarch 880, Monarch 900, Monarch 1000, Monarch 1100, Monarch 1300, Monarch 1400 等が、デグッサ社製の Color Black FW1, ColorBlack FW2, Color Black FW2V, Color Black FW18, Color Black FW200, ColorBlack S150, Color Black S160, Color Black S170, Printex 35, Printex U, Printex V, Printex 140 U, Special Black 6, Special Black 5, Special Black 4A, Special Black 4 等が使用できる。イエローインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Yellow 1, C.I.Pigment Yellow 2, C.I.Pigment Yellow3, C.I.Pigment Yellow 12, C.I.Pigment Yellow 13, C.I.Pigment Yellow 14C, C.I.Pigment Yellow 16, C.I.Pigment Yellow 17, C.I.Pigment Yellow 73, C.I.Pigment Yellow 74, C.I.Pigment Yellow 75, C.I.Pigment Yellow 83, C.I.Pigment Yellow 93, C.I.Pigment Yellow95, C.I.Pigment Yellow97, C.I.Pigment Yellow 98, C.I.Pigment Yellow114, C.I.Pigment Yellow128, C.I.Pigment Yellow129, C.I.Pigment Yellow151, C.I.Pigment Yellow154 等が挙げられる。また、マゼンタインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Red 5, C.I.Pigment Red 7, C.I.Pigment Red 12, C.I.Pigment Red 48(Ca), C.I.Pigment Red48(Mn), C.I.Pigment Red 57(Ca), C.I.Pigment Red 57:1, C.I.Pigment Red 112, C.I.Pigment Red 123, C.I.Pigment Red 168, C.I.Pigment Red 184, C.I.Pigment Red 202 等が挙げられる。シアニンインクに使用される顔料としては、C.I.Pigment Blue 1, C.I.Pigment Blue 2, C.I.Pigment Blue 3, C.I.Pigment Blue 15:3, C.I.Pigment Blue 15:34, C.I.Pigment Blue 16, C.I.Pigment Blue 22, C.I.Pigment Blue 60, C.I.Vat Blue 4, C.I.Vat Blue 60 等が挙げられる。ただし、これらに限定されるものではない。

【0082】これらの顔料の粒径は、10 μm 以下が好ましく、さらに好ましくは0.1 μm 以下である。

【0083】本発明の好ましい態様によれば、これらの顔料は、分散剤または界面活性剤で水性媒体中に分散させて得られた顔料分散液としてインクに添加されるのが好ましい。好ましい分散剤としては、顔料分散液を調製するのに慣用されている分散剤、例えば高分子分散剤を使用することができる。なお、この顔料分散液に含まれる分散剤および界面活性剤がインク組成物の分散剤および界面活性剤としても機能するであろうことは当業者に明らかであろう。高分子分散剤の好ましい例としては天然高分子が挙げられ、その具体例としては、にかわ、ゼラチン、ガゼイン、アルブミンなどのタンパク質類、アラビアゴム、トラガントゴムなどの天然ゴム類、サポニンなどのグルコシド類、アルギン酸およびアルギン酸プロピレングリコールエステルアルギン酸トリエタノールアミン、アルギン酸アンモニウムなどのアルギン酸誘導

体、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、エチルヒドロキシセルロースなどのセルロース誘導体などが挙げられる。さらに、高分子分散剤の好ましい例として合成高分子が挙げられ、ポリビニルアルコール類、ポリビニルピロリドン類、ポリアクリル酸、アクリル酸-アクリルニトリル共重合体、アクリル酸カリウム-アクリルニトリル共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸エステル共重合体、アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのアクリル系樹脂、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸-アクリル酸エステル共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸共重合体、スチレン- α -メチルスチレン-アクリル酸-アクリル酸エステル共重合体などのスチレン-アクリル樹脂、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、ビニルナフタレン-アクリル酸共重合体、ビニルナフタレン-マレイン酸共重合体、および酢酸ビニル-エチレン共重合体、酢酸ビニル-脂肪酸ビニルエチレン共重合体、酢酸ビニル-マレイン酸エステル共重合体、酢酸ビニル-クロトン酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体などの酢酸ビニル系共重合体およびそれらの塩が挙げられる。これらの中で、特に疎水性基を持つモノマーと親水性基を持つモノマーとの共重合体、および疎水性基と親水性基を分子構造中に併せ持ったモノマーからなる重合体が好ましい。

【0084】本発明のインク組成物における顔料の含有量は、0.5~25重量%程度が好ましく、より好ましくは2~15重量%程度である。

【0085】4. 水溶性有機溶剤

また、本発明によるインク組成物は水溶性有機溶媒を含んでなる。この水溶性有機溶媒は、好ましくは低沸点有機溶剤であり、その例としては、メタノール、エタノール、*n*-プロピルアルコール、*iso*-プロピルアルコール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、*tert*-ブタノール、*iso*-ブタノール、*n*-ペンタノールなどがあげられる。特に一価アルコールが好ましい。低沸点有機溶剤は、インクの乾燥時間を短くする効果がある。低沸点有機溶剤の添加量はインクの0.1~30重量%が好ましく、より好ましくは5~10重量%の範囲である。

【0086】また、本発明の好ましい態様によれば、本発明に使用するインク組成物は、さらに高沸点有機溶媒からなる湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、1,2,6-ヘキサントリオール、チオグリコール、ヘキシレングリコール、グリセリン、トリメチロールエタン、トリメチ

ロールプロパンなどの多価アルコール類、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテルなどの多価アルコールのアルキルエーテル類、尿素、2-ピロリドン、*N*-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノンなどがあげられる。

【0087】これら湿潤剤の添加量は、インクの0.1~30重量%が好ましく、より好ましくは1~10重量%の範囲である。

【0088】本発明の好ましい態様によればポリマー微粒子のガラス転移点が30℃以下またはポリマーエマルジョンの最低成膜温度が30℃以下である場合、沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒の使用が好ましい。上記水溶性有機溶媒の好ましい例としては、エチレングリコール（沸点：197℃；以下括弧内は沸点を示す）、プロピレングリコール（187℃）、ジエチレングリコール（245℃）、ペンタメチレングリコール（242℃）、トリメチレングリコール（214℃）、2-ブテン-1,4-ジオール（235℃）、2-エチル-1,3-ヘキサジオール（243℃）、2-メチル-2,4-ペンタジオール（197℃）、*N*-メチル-2-ピロリドン（202℃）、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン（257~260℃）、2-ピロリドン（245℃）、グリセリン（290℃）、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル（243℃）、ジプロピレングリコールモノエチルグリコール（198℃）、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル（190℃）、ジプロピレングリコール（232℃）、トリエチレングリコールモノメチルエーテル（249℃）、テトラエチレングリコール（327℃）、トリエチレングリコール（288℃）、ジエチレングリコールモノブチルエーテル（230℃）、ジエチレングリコールモノエチルエーテル（202℃）、ジエチレングリコールモノメチルエーテル（194℃）等が挙げられる。本発明の好ましい態様によれば、高沸点水溶性溶媒として、例えば、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ペンタメチレングリコール、トリメチレングリコール、2-ブテン-1,4-ジオール、2-エチル-1,3-ヘキサジオール、2-メチル-2,4-ペンタジオール、グリセリン、ジプロピレングリコール、テトラエチレングリコール、トリエチレングリコール、*N*-メチル-2-ピロリドン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、および2-ピロリドンから選択されるものを使用するのが好ましい。

【0089】更に本発明の好ましい態様によれば、本発

明によるインク組成物は、糖、三級アミン、水酸化アルカリ、またはアンモニアを含有してなるのが好ましい。これらの添加によって、長期間の保管においても色材の凝集や粘度の上昇がなく保存安定性に優れ、また、開放状態（室温で空気に触れている状態）で放置しても流動性と再分散性を長時間維持し、さらに、印字中もしくは印字中断後の再起動時にノズルの目詰まりが生じることなく吐出安定性が高いインク組成物が得られる。

【0090】本発明によるインク組成物に添加することができる糖は、単糖類、二糖類、オリゴ糖類（三糖類および四糖類を含む）および多糖類があげられ、好ましくはグルコース、マンノース、フルクトース、リボース、キシロース、アラビノース、ガラクトース、アルドン酸、グルシトール、（ソルビット）、マルトース、セロビオース、ラクトース、スクロース、トレハロース、マルトトリオース、などがあげられる。ここで、多糖類とは広義の糖を意味し、アルギン酸、 α -シクロデキストリン、セルロースなど自然界に広く存在する物質を含む意味に用いることとする。また、これらの糖類の誘導体としては、前記した糖類の還元糖（例えば、糖アルコール（一般式 $\text{HOCH}_2(\text{CHOH})_n\text{CH}_2\text{OH}$ （ここで、 $n=2\sim5$ の整数を表す）で表される）、酸化糖（例えば、アルドン酸、ウロン酸など）、アミノ酸、チオ糖などがあげられる。特に糖アルコールが好ましく、具体例としてはマルチトール、ソルビットなどがあげられる。

【0091】これら糖類の含有量は、インクの0.1～40重量%、より好ましくは1～30重量%の範囲である。

【0092】本発明によるインク組成物に添加することができる三級アミンは、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリエタノールアミン、ジメチルエタノールアミン、ジエチルエタノールアミン、トリイソプロペノールアミン、ブチルジエタノールアミン等が挙げられる。これらは、単独で使用しても併用しても構わない。これら三級アミンの本発明のインク組成物への添加量は、0.1～10重量%、より好ましくは、0.5～5重量%である。

【0093】本発明によるインク組成物に添加することができる水酸化アルカリは、水酸化カリウム、水酸化ナトリウム、水酸化リチウムであり、本発明のインク組成物への添加量は、0.01～5重量%であり、好ましくは0.05～3重量%である。

【0094】本発明のインク組成物は、さらに界面活性剤を含有することができる。界面活性剤の例としては、アニオン性界面活性剤（例えばドデシルベンゼルスルホン酸ナトリウム、ラウリル酸ナトリウム、ポリオキシエチレンアルキルエーテルサルフェートのアンモニウム塩など）、非イオン性界面活性剤（例えば、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキル

エステル、ポリオキシエチレンソルビタン脂肪酸エステル、ポリオキシエチレンアルキルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアミン、ポリオキシエチレンアルキルアミドなど）および、アセチレングリコール（オレフィンY、並びにサーフィノール82、104、440、465、および485（いずれもAir Products and Chemicals Inc.製）が挙げられる。これらは単独使用または二種以上を併用することができる。

【0095】本発明のインク組成物には、前記のポリマー微粒子に加えて、汎用のポリマー微粒子をも含むことができる。この汎用のポリマー微粒子はポリマーエマルジョンの形態のものを使用することが好ましい。このポリマー微粒子としては、アクリル系ポリマー、酢酸ビニル系ポリマー、スチレン-ブタジエン系コポリマー、塩化ビニル系ポリマー、アクリル-スチレン系コポリマー、ブタジエン系ポリマー、スチレン系ポリマーなどがあげられる。また、これらのポリマー微粒子の粒子径は200nm程度以下が好ましく、より好ましくは5～200nm程度である。これらのポリマー微粒子はポリマーエマルジョンの形態として市販されているものを使用することも可能であり、例えばマイクロジェルE-1002、E-5002（スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン、日本ペイント株式会社製）、ボンコート4001（アクリル系ポリマーエマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製）ボンコート5454（スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン、大日本インキ化学工業株式会社製）、SAE-1014（スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン、日本ゼオン株式会社製）、サイピノールSK-200（アクリル系ポリマーエマルジョン、サイデン化学株式会社製）、などがあげられる。

【0096】その他、必要に応じて、pH調整剤、防腐剤、防かび剤、りん系酸化防止剤等を添加しても良い。

【0097】本発明によるインク組成物は、前記成分を適当な方法で分散、混合することによって製造することができる。好ましくは、まず顔料と高分子分散剤と水を適当な分散機（例えば、ボールミル、サンドミル、アトライター、ロールミル、アジテータミル、ヘンシェルミキサー、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ジェットミル、オングミルなど）で混合し、均一な顔料分散液を調製し、次いで、水に、沸点が180℃以上の水溶性有機溶媒、糖、pH調整剤、防腐剤、防かび剤等を加えて充分溶解させた後、前記のポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンを加え適当な分散機で常温で充分に攪拌してインク溶媒を調製する。前記顔料分散液を適当な分散機で攪拌しながら、前記のインク溶媒を徐々に滴下し、さらに充分攪拌する。充分に攪拌した後に、目詰まりの原因となる粗大粒子および異物を除去するためろ過を行って目的のインク組成物を得る。

【0098】5. インクジェット記録方法

本発明によるインク組成物は、上記の通りインクジェット記録方法に好ましく用いられる。さらに本発明によるインク組成物は、複数のカラーインク組成物を用いたカラーインクジェット記録方法に好ましく用いられる。このカラーインクジェット記録方法を図面を用いて説明する。

【0099】図1のインクジェット記録装置は、インク組成物をタンクに収納し、インク組成物がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド1とインクタンク2とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク2は内部が区切られており、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋が設けられてなる。

【0100】記録ヘッド1は、キャリッジ4に沿って、モーター5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド1と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。キャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行なう。吸引されたインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。

【0101】記録ヘッド1のノズル面の拡大図を図2に示す。1cで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル22、23、24、25からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

【0102】さらに、この図2に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図3を用いて説明する。記録ヘッド1は矢印A方向に移動する。その移動の間に、インク組成物を印字し、印字領域31を形成する。

【0103】さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行なわれるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

【0104】このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図4に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図4の態様において、記録ヘッド1は、インクタンク2と一体化されてなる。印字方法には基本的に図1の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド1とインクタンク2は、キャリッジ4上をともに移動する。

【0105】6. 二液を用いた記録方法

さらに、本発明の好ましい態様によれば、本発明によるインク組成物は、インク組成物と、このインク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を含んでなる反応液との二つの液を用いた記録方法に好ましく用いられる。こ

の方法によれば、定着性に優れ、指触性および耐擦性、耐水性に優れ、良好なOD値と光沢性を有する画像を得ることができる。その理由は、色材およびポリマーエマルジョンの分散状態を、反応剤が崩壊させ、凝集物を生じさせ、紙等の記録媒体に対して優れた定着性と、高いOD値と光沢性を有し、フェザリングやブリード、滲みのない高品位の画像が実現されるものと思われる。

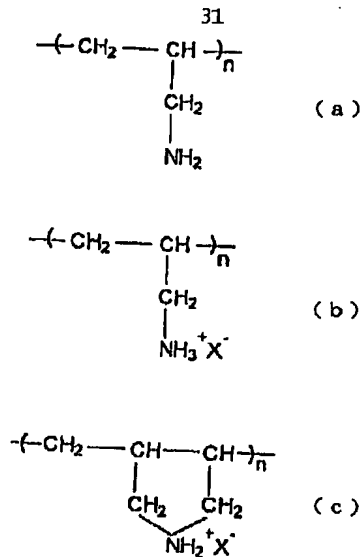
【0106】本発明によるインク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤の例としては、多価金属塩および／またはポリアリルアミンおよび／またはその誘導体が挙げられる。

【0107】多価金属塩としては、2価以上の多価金属イオンと、これら多価金属イオンに結合する陰イオンとから構成され、水に可溶のものを使用する。多価金属イオンの具体例としては、 Ca^{2+} 、 Cu^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Mg^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ba^{2+} などの二価金属イオン、 Al^{3+} 、 Fe^{3+} 、 Cr^{3+} などの三価金属イオンがあげられる。陰イオンの具体例としては、 Cl^- 、 NO_3^- 、 I^- 、 Br^- 、 ClO_3^- および CH_3COO^- などがあげられ、好ましくは、硝酸イオンまたはカルボン酸イオンである。ここで、カルボン酸イオンは、好ましくは炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸および炭素数7～11の炭素環式モノカルボン酸からなる群から選択されるカルボン酸から誘導されるものである。炭素数1～6の飽和脂肪族モノカルボン酸の好ましい例としては、蟻酸、酢酸、プロピオン酸、イソ酪酸、吉草酸、イソ吉草酸、ヒバ酸、ヘキサ酸などが挙げられる。特に蟻酸、酢酸が好ましい。このモノカルボン酸の飽和脂肪族炭化水素基上の水素原子は水酸基で置換されていてもよく、そのようなカルボン酸の好ましい例としては、安息香酸、ナフトエ酸等が挙げられ、より好ましくは安息香酸である。

【0108】また、ポリアリルアミンおよびポリアリルアミン誘導体は、水に可溶で、水中でプラスに荷電するカチオン系高分子である。例えば、式(a)、式(b)、式(c)が挙げられる。

【0109】

【化15】



(式中、X⁻は塩化物イオン、臭化物イオン、ヨウ化物イオン、硝酸イオン、燐酸イオン、硫酸イオン、酢酸イオン等を表わす。)

更に、アリルアミンとジアリルアミンが共重合したポリマーやジアリルメチルアンモニウムクロライドと二酸化硫黄との共重合体を使用することができる。

【0110】本発明において用いられる反応液は、基本的に多価金属塩および／またはポリアリルアミンおよび／またはポリアリルアミン誘導体と、水とを含んでなるものである。

【0111】かかる反応液中の前記多価金属塩の濃度は印字品質、目詰まり防止の効果が得られる範囲で適宜決定されてよいが、好ましくは反応液の0.1から40重量%程度であり、より好ましくは5から25重量%程度である。また、かかる反応液中の前記ポリアリルアミンおよび／またはポリアリルアミン誘導体の濃度は、反応液の0.5から10重量%であることが好ましい。

【0112】また、本発明において反応液には、高沸点有機溶媒などの湿潤剤を含んでなることが好ましい。高沸点有機溶媒の好ましい例としては、インク組成物の項で記載したものが挙げられる。高沸点有機溶媒は、反応液の乾燥を防ぐことによりヘッドの目詰まりを防止する。

【0113】高沸点有機溶媒の添加量は特に限定されないが、好ましくは0.5～40重量%程度であり、より好ましくは2～20重量%程度である。

【0114】本発明のより好ましい態様によれば、高沸点有機溶媒としてトリエチレングリコールモノブチルエーテル、グリセリンを添加するのが好ましい。これらを組み合わせて添加する場合、トリエチレングリコールモノブチルエーテルおよびグリセリンの添加量はそれぞれ10～20重量%程度および1～15重量%程度が好ましい。また、この反応液は、前記の界面活性剤を添加し

てもよい。その他、保存安定性を向上させるために、必要に応じて反応液にアンモニア等のpH調整剤、防腐剤、防かび剤等を添加しても良い。

【0115】また、この反応液は、カラー色材を添加して着色され、インク組成物の機能を兼ね備えたものとしてもよい。

【0116】反応液の記録媒体への付着に関しては、インク組成物を付着させる場所のみ選択的に反応液を付着させる方法と、紙全体に反応液を付着させる方法のいずれの態様であってもよい。前者が反応液の消費量を必要最小限に抑えることができ経済的であるが、反応液とインク組成物双方を付着させる位置にある程度の精度が要求される。一方、後者は、前者に比べ反応液およびインク組成物の付着位置の精度の要求は緩和されるが、紙全体に大量の反応液を付着させることとなり、乾燥の際、紙がカールしやすい。従って、いずれの方法を採用するかは、インク組成物と反応液との組み合わせを考慮して決定されてよい。

【0117】本発明の好ましい態様によれば、上記インク組成物と反応液とは、いわゆるインクジェット記録方法によって記録媒体に適用されるのが好ましい。すなわち、インクジェット記録ヘッドのインク吐出孔から液滴を吐出し、記録媒体に付着させて画像を形成する記録方法が好ましい。

【0118】本発明によるインク組成物と反応液を用いたインクジェット記録方法をさらに図面を用いて説明する。

【0119】図5のインクジェット記録装置は、インク組成物および反応液をタンクに収納し、インク組成物および反応液がインクチューブを介して記録ヘッドに供給される態様である。すなわち、記録ヘッド51とインクタンク52とがインクチューブ3で連通される。ここで、インクタンク52は内部が区切られており、インク組成物、場合によって複数のカラーインク組成物の部屋と反応液の部屋とが設けられてなる。

【0120】記録ヘッド51は、キャリッジ4に沿って、モーター5で駆動されるタイミングベルト6によって移動する。一方、記録媒体である紙7はプラテン8およびガイド9によって記録ヘッド51と対面する位置に置かれる。なお、この態様においては、キャップ10が設けられてなる。キャップ10には吸引ポンプ11が連結され、いわゆるクリーニング操作を行なう。吸引されたインク組成物はチューブ12を介して廃インクタンク13に溜め置かれる。

【0121】記録ヘッド51のノズル面の拡大図を図6に示す。51bで示される部分が反応液のノズル面であって、反応液が吐出されるノズル21が縦方向に設けられてなる。一方、51cで示される部分がインク組成物のノズル面であって、ノズル22、23、24、25からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組

成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。

【0122】さらに、この図6に記載の記録ヘッドを用いたインクジェット記録方法を図7を用いて説明する。記録ヘッド51は矢印A方向に移動する。その移動の間に、ノズル面51bより反応液が吐出され、記録媒体7上に帯状の反応液付着領域61を形成する。次に、記録媒体7が紙送り方向矢印Bに所定量移送される。その間記録ヘッド51は図中で矢印Aと逆方向に移動し、記録媒体7の左端の位置に戻る。そして、既に反応液が付着している反応液付着領域にインク組成物を印字し、印字領域62を形成する。

【0123】また、図8に記載のように記録ヘッド51において、ノズルを全て横方向に並べて構成することも可能である。図中で、41aおよび41bは反応液の吐出ノズルであり、ノズル42、43、44、45からはそれぞれイエローインク組成物、マゼンタインク組成物、シアンインク組成物、そしてブラックインク組成物が吐出される。このような態様の記録ヘッドにおいては、記録ヘッド51がキャリッジ上を往復する往路、復路いずれにおいても印字が可能である点で、図7に示される記録ヘッドを用いた場合よりも速い速度での印字が期待できる。

【0124】さらに、インクジェット記録装置には、インク組成物の補充がインクタンクであるカートリッジを取り替えることで行なわれるものがある。また、このインクタンクは記録ヘッドと一体化されたものであってもよい。

【0125】このようなインクタンクを利用したインクジェット記録装置の好ましい例を図9に示す。図中で図1の装置と同一の部材については同一の参照番号を付した。図9の態様において、記録ヘッド51aおよび51bは、インクタンク52aおよび52bと一体化される。記録ヘッド51aまたは51bをそれぞれインク組成物および反応液を吐出するものとする。印字方法には基本的に図5の装置と同様であってよい。そして、この態様において、記録ヘッド51aとインクタンク52aおよび記録ヘッド51aおよびインクタンク52bは、キャリッジ4上をともに移動する。

【0126】

【実施例】

ポリマーエマルジョン1

攪拌機、還流冷却器、滴下装置、および温度計と窒素導入管を備えた反応容器に、蒸留水200ml、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.6gを仕込み、窒素雰囲気中で、攪拌しながら70℃まで加温し、さらに過硫酸カリウム2gを添加する。一方、ブチルアクリレート40g、スチレン50g、アクリルアミド5g、アクリル酸5g、t-ドデシルメルカプタン0.15g、および紫外線吸収剤2(2'-ヒドロキシ-5'-メチル

フェニル)ベンゾトリアゾール(シプロ化成製SEESORB709)1gを混合溶解して、これを前記反応容器中に滴下する。さらに、70℃で6時間反応させた後、常温まで冷却し、中和剤としてアンモニア水を添加してpHを調整し、10μmのフィルターで濾過して、紫外線吸収剤を含有するポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンを得る。このポリマーエマルジョンのガラス転移点は20℃で最低成膜温度は25℃である。

【0127】ポリマーエマルジョン2

攪拌機、還流冷却器、滴下装置および温度計と窒素導入管を備えた反応容器に、蒸留水200ml、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.6gを仕込み、窒素雰囲気中で、攪拌しながら70℃まで加温し、さらに過硫酸カリウム2gを添加する。一方、ブチルアクリレート40g、スチレン50g、アクリルアミド5g、アクリル酸5g、t-ドデシルメルカプタン0.1gと、紫外線吸収能を有する骨格を持つモノマー2(2'-ヒドロキシ-5'-メタクリロキシエチルフェニル)-2H-ベンゾトリアゾール(大塚化学製RUVA-93)を5gと光安定化能を有する骨格を持つモノマー1,2,2,6,6-ペンタメチル-4-ビペリジルメタクリレート(旭電化製アデカスタプルA-82)1gを混合溶解して、これを前記反応容器中に滴下する。さらに70℃で6時間反応させた後、常温まで冷却し、中和剤としてアンモニア水を添加してpHを調整し、10μmのフィルターで濾過して、紫外線吸収能および光安定能を有する部位を構造中に有するポリマー微粒子を分散粒子とするポリマーエマルジョンを得る。このポリマーエマルジョンのガラス転移点は20℃で最低成膜温度は25℃であった。

【0128】ガラス転移点の測定

前記ポリマーエマルジョンの水分を乾燥させて得られたフィルムを示差走査熱量測定装置(DSC)にて昇温速度10℃/minで測定する。

【0129】最低成膜温度の測定

最低成膜温度測定装置をセットし、アルミニウム製の試料板上の温度勾配が平衡に達したところで、試料の前記ポリマーエマルジョンを薄く延ばして乾燥させる。乾燥終了後に試料板上を観察すると、最低成膜温度以上の温度領域では透明な連続フィルムが形成されるが、最低成膜温度以下の温度領域では白色粉末状となる。この境界の温度を最低成膜温度として測定する。

【0130】

インクの調製

カラーインク 1

(シアンインク 1)

C. I. - Pigment Blue 15:3	2重量%
スチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩 (分子量7000、ポリマー成分38%:分散剤)	1重量%
ポリマーエマルジョン 1	5重量%
グリセリン	10重量%
マルチトール	7重量%
2-ピロリドン	2重量%
トリエタノールアミン	1.0重量%
KOH	0.1重量%
純水	残量

【0131】

(マゼンタインク 1)

C. I. Pigment Red 122	2重量%
スチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩 (分子量7000、ポリマー成分38%:分散剤)	1重量%
ポリマーエマルジョン 1	5重量%
グリセリン	10重量%
マルチトール	7重量%
2-ピロリドン	2重量%
トリエタノールアミン	1.0重量%
KOH	0.1重量%
純水	残量

【0132】

イエローインク 1

C. I. Pigment Yellow 93	3重量%
スチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩 (分子量7000、ポリマー成分38%:分散剤)	1重量%
ポリマーエマルジョン 1	5重量%
グリセリン	10重量%
マルチトール	7重量%
2-ピロリドン	2重量%
トリエタノールアミン	1.0重量%
KOH	0.1重量%
純水	残量

【0133】上記のインクの調製は以下の通り行う。まず、顔料と分散剤と水を混合し、サンドミル（安川製作所製）中で、ガラスビーズ（直径1.7mm、混合物の1.5倍量（重量））とともに2時間分散させた後、ガラスビーズを取り除き顔料分散液を調製する。次いで、水に上記ポリマーエマルジョン1、グリセリン、マルチトール、2-ピロリドン、トリエタノールアミン、水酸

化カリウムを加え、常温で20分間攪拌した後に、攪拌した状態で上記の顔料分散液を徐々に滴下し、さらに20分間攪拌する。これを、5μmのメンブランフィルターでろ過し、インクジェット記録用インクを得る。

【0134】

カラーインク 2

(シアンインク 2)

C. I. - Pigment Blue 15:3	2重量%
スチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩 (分子量7000、ポリマー成分38%:分散剤)	1重量%
ポリマーエマルジョン 2	5重量%
グリセリン	10重量%
マルチトール	7重量%
2-ピロリドン	2重量%
トリエタノールアミン	1.0重量%
KOH	0.1重量%
純水	残量

【0135】

(マゼンタインク 2)

C. I. Pigment Red 122	2重量%
スチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩 (分子量7000、ポリマー成分38%:分散剤)	1重量%
ポリマーエマルジョン 2	5重量%
グリセリン	10重量%
マルチトール	7重量%
2-ピロリドン	2重量%
トリエタノールアミン	1.0重量%
KOH	0.1重量%
純水	残量

【0136】

(イエローインク 2)

C. I. Pigment Yellow 93	3重量%
スチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩 (分子量7000、ポリマー成分38%:分散剤)	1重量%
ポリマーエマルジョン 2	5重量%
グリセリン	10重量%
マルチトール	7重量%
2-ピロリドン	2重量%
トリエタノールアミン	1.0重量%
KOH	0.1重量%
純水	残量

上記のインクの調製はカラーインク 1 と同様の方法で行った。

【0137】カラーインク 3

本インクは、上記の紫外線吸収能を有する部位を構造中に有するポリマー微粒子を分散粒子とする市販のポリマーエマルジョン BASF製UVA-383MAを用いた。かかるポリマー微粒子は2-ヒドロキシ-4-(メタクリロイルオキシエトキシ)ベンゾフェノンに紫外線*

(シアンインク3)

C. I. -Pigment Blue 15:3

2重量%

スチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩

(分子量7000、ポリマー成分38%:分散剤)

1重量%

BASF製UVA-383MA

5重量%

グリセリン

10重量%

マルチトール

7重量%

2-ピロリドン

2重量%

トリエタノールアミン

1.0重量%

KOH

0.1重量%

純水

残量

[0139]

(マゼンタインク3)

C. I. Pigment Red 122

2重量%

スチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩

(分子量7000、ポリマー成分38%:分散剤)

1重量%

BASF製UVA-383MA

5重量%

グリセリン

10重量%

マルチトール

7重量%

2-ピロリドン

2重量%

トリエタノールアミン

1.0重量%

KOH

0.1重量%

純水

残量

[0140]

(イエローインク3)

C. I. Pigment Yellow 93

3重量%

スチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩

(分子量7000、ポリマー成分38%:分散剤)

1重量%

BASF製UVA-383MA

5重量%

グリセリン

10重量%

マルチトール

7重量%

2-ピロリドン

2重量%

トリエタノールアミン

1.0重量%

KOH

0.1重量%

純水

残量

上記のインクの調製はカラーインク1と同様の方法で行った。

[0141]

*吸収能を有する部位を持つモノマーとして共重成分として用いられており、ガラス転移点は約27℃でかかるポリマーエマルジョンの最低成膜温度は0℃以下である。

[0138]

カラーインク4(比較例)

20 (シアンインク4)

C. I. -Pigment Blue 15:3

2重量%

スチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩

(分子量7000、ポリマー成分38%:分散剤)

1重量%

マイクロジェルE-5002

(スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン:

ポリマー成分29.2%、MFT 約80℃、

日本ペイント製)

5重量%

グリセリン

10重量%

マルチトール

7重量%

2-ピロリドン

2重量%

トリエタノールアミン

1.0重量%

KOH

0.1重量%

純水

残量

[0142]

(マゼンタインク4)

C. I. Pigment Red 122

2重量%

スチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩

(分子量7000、ポリマー成分38%：分散剤)

1重量%

マイクロジェルE-5002

(スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン：

ポリマー成分29.2%、MFT 約80℃、

日本ペイント製)

5重量%

グリセリン

10重量%

マルチトール

7重量%

2-ピロリドン

2重量%

トリエタノールアミン

1.0重量%

KOH

0.1重量%

純水

残量

【0143】

(イエローインク4)

C. I. Pigment Yellow 93

3重量%

スチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩

(分子量7000、ポリマー成分38%：分散剤)

1重量%

マイクロジェルE-5002

(スチレン-アクリル系ポリマーエマルジョン：

ポリマー成分29.2%、MFT 約80℃、

日本ペイント製)

5重量%

グリセリン

10重量%

マルチトール

7重量%

2-ピロリドン

2重量%

トリエタノールアミン

1.0重量%

KOH

0.1重量%

純水

残量

上記のインクの調製はカラーインク1と同様の方法で行う。

【0144】

カラーインク5 (比較例)

(シアンインク5)

C. I. -Pigment Blue 15:3

2重量%

スチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩

(分子量7000、ポリマー成分38%：分散剤)

1重量%

グリセリン

10重量%

マルチトール

7重量%

2-ピロリドン

2重量%

トリエタノールアミン

1.0重量%

KOH

0.1重量%

純水

残量

【0145】

(マゼンタインク5)

C. I. Pigment Red 122

2重量%

スチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩

(分子量7000、ポリマー成分38%：分散剤)

1重量%

グリセリン

10重量%

マルチトール

7重量%

2-ピロリドン

2重量%

トリエタノールアミン

1.0重量%

KOH

0.1重量%

純水

残量

【0146】

(イエローインク5)

C. I. Pigment Yellow 93

3重量%

スチレン-アクリル酸共重合体アンモニウム塩

(分子量7000、ポリマー成分38%：分散剤)

1重量%

グリセリン

10重量%

マルチトール

7重量%

2-ピロリドン

2重量%

トリエタノールアミン

1.0重量%

KOH

0.1重量%

純水

残量

【0147】上記のインクの調製はカラーインク1と同様の方法で行う。

【0148】

反応液の調製

(反応液1)

硝酸マグネシウム・六水和物

25重量%

トリエチレングリコール

モノブチルエーテル

10重量%

グリセリン

20重量%

純水

残量

【0149】

(反応液2)

式(a)で示されるポリアリルアミン

5重量%

トリエチレングリコール

モノブチルエーテル

10重量%

グリセリン

20重量%

純水

残量

【0150】評価試験

評価1：耐光性

(印字方法) 図1のインクジェット記録装置を用いて、カラーインク1~5のイエロー、マゼンタ、シアンの各インクを普通紙Xerox 4024、Xerox Pおよびインクジェット専用紙(セイコーエプソン(株)製)に100% dutyで印字し、3cm×3cmのベ

実施例1：上記の印字方法でカラーインク1を用いて得られる記録物。

実施例2：上記の印字方法でカラーインク2を用いて得られる記録物。

実施例3：上記の印字方法でカラーインク3を用いて得られる記録物。

比較例1：上記の印字方法でカラーインク4を用いて得られる記録物。

比較例2：上記の印字方法でカラーインク5を用いて得られる記録物。

図5のインクジェット記録装置を用いて、反応液1とカラーインク1～5のイエロー、マゼンタ、シアンの各インクを普通紙Xerox 4024、Xerox Pおよびインクジェット専用紙（セイコーエプソン（株）製）に100% dutyで印字し、3cm×3cmのベタ画像を得る。

実施例4：上記の印字方法で反応液1とカラーインク1を用いて得られる記録物。

実施例5：上記の印字方法で反応液1とカラーインク2を用いて得られる記録物。

実施例6：上記の印字方法で反応液1とカラーインク3を用いて得られる記録物。

比較例3：上記の印字方法で反応液1とカラーインク4を用いて得られる記録物。

比較例4：上記の印字方法で反応液1とカラーインク5を用いて得られる記録物。

10

20

*

評価1 耐光性（反応液を使用しない場合）

	カラーインク	反応液	耐 光 性	
			暴露前後 の色差	暴露前後の OD値変化
実施例1	1 シアン	なし	○	○
	マゼンタ		○	○
	イエロー		△	△
実施例2	2 シアン	なし	○	○
	マゼンタ		○	○
	イエロー		○	○
実施例3	3 シアン	なし	○	○
	マゼンタ		○	○
	イエロー		○	○
比較例1	4 シアン	なし	○	○
	マゼンタ		△	△
	イエロー		×	×
比較例2	5 シアン	なし	○	○
	マゼンタ		△	△
	イエロー		×	×

*【0151】評価方法

上記の方法で得られるベタ画像の記録物をキセノンフェードメーターを用い600時間の暴露試験を行う。ベタ画像部分の暴露前の色と暴露後の色を、Macbeth CE-7000分光光度計（Macbeth製）で測定し、CIEで規定されるL*a*b*色差表示法で示し、ベタ画像部分の暴露前後の色変化を次式で求める色差で表わす。

$$\text{色差} : \Delta E^*_{ab} = [(\Delta L^*)^2 + (\Delta a^*)^2 + (\Delta b^*)^2]^{1/2}$$

その値を以下の基準で評価する。

評価基準：○： $\Delta E^*_{ab} \leq 10$

△： $10 < \Delta E^*_{ab} \leq 20$

×： $\Delta E^*_{ab} > 20$

また、ベタ画像部分の暴露前の色濃度と暴露後の色濃度を、Macbeth濃度計TR927（Macbeth製）で測定し、ベタ画像部分の暴露前後の色濃度変化を以下の基準で評価する。

評価基準：○：OD値の変化が5%以下。

△：OD値の変化が5～10%。

×：OD値の変化が10%以上。

評価結果は次の表に示される通りである。

【表1】

【表2】

評価1 耐光性（反応液を使用する場合）

	カラーインク	反応液	耐 光 性	
			暴露前後 の色差	暴露前後の OD値変化
実施例4	1	1	シアン	○
			マゼンダ	○
			イエロー	△
実施例5	2	1	シアン	○
			マゼンダ	○
			イエロー	○
実施例6	3	1	シアン	○
			マゼンダ	○
			イエロー	○
比較例3	4	1	シアン	○
			マゼンダ	△
			イエロー	×
比較例4	5	1	シアン	○
			マゼンダ	△
			イエロー	×

【0152】評価2：印字品質（にじみ）

図5のインクジェット記録装置を用いて、反応液1または反応液2とカラーインク1～5のイエロー、マゼンダ、シアンの各インクで以下の各紙に印刷を行う。その組み合わせは下記の通りである。

実施例7：上記の印字方法で反応液1とカラーインク1を用いて得られる記録物。

実施例8：上記の印字方法で反応液1とカラーインク2を用いて得られる記録物。

実施例9：上記の印字方法で反応液2とカラーインク1を用いて得られる記録物。

実施例10：上記の印字方法で反応液2とカラーインク2を用いて得られる記録物。

比較例5：上記の印字方法でカラーインク4を用いて得られる記録物。

比較例6：上記の印字方法で反応液1とカラーインク5を用いて得られる記録物。

印刷は、まず反応液を100% dutyで印刷した後、各色のカラーインクでアルファベット24文字を印刷する。反応液、インクともに吐出量は0.07μg/dot、密度は360dpiとする。評価に使用する記録紙は以下の通りである。

t、密度は360dpiとする。評価に使用する記録紙は以下の通りである。

①Xerox P紙（ゼロックス株式会社製）

②Ricopy 6200紙（リコー株式会社製）

③Xerox 4024紙（ゼロックス株式会社製）

④Neenah Bond紙（キンバリークラーク社製）

⑤Xerox R紙（ゼロックス株式会社製・再生紙）

⑥やまゆり紙（本州製紙株式会社製・再生紙）

得られた記録物の文字におけるにじみの発生の有無を目視で観察し、以下のように評価する。

◎：全紙ににじみの発生なく鮮明な文字が得られている。

○：一部の用紙にひげ状のにじみの発生がある。

△：全紙にひげ状のにじみがある。

×：文字の輪郭がはっきりしないほどにじみが発生している。

評価結果は次の表に示されるとおりである。

【表3】

評価2 印字品質 (にじみ)

	カラーインク	反応液	印字品質 (にじみ)
実施例7	1 シアン	1	○
	マゼンダ		○
	イエロー		○
実施例8	2 シアン	1	◎
	マゼンダ		◎
	イエロー		◎
実施例9	1 シアン	2	○
	マゼンダ		○
	イエロー		○
実施例10	2 シアン	2	◎
	マゼンダ		◎
	イエロー		◎
比較例5	4 シアン	なし	×
	マゼンダ		×
	イエロー		×
比較例6	5 シアン	1	△
	マゼンダ		△
	イエロー		△

【0153】評価3：耐擦性試験（耐ラインマーカー性）

評価2で印字した記録物を24時間常温で乾燥させた後に、ゼブラ社水性蛍光ペン ZEBRA PEN2（商標）を用いて、かかる記録物の印刷文字を筆圧4.9×30 10³N/m²で擦り、汚れの有無を目視で観察し、次のように評価する。

○：2回擦っても全く汚れが生じない。

×：1回の擦りでは汚れが生じる。

この評価結果は、次の表に示されるとおりであった。

【表4】

評価3 耐擦性

	カラーインク	反応液	耐擦性
実施例4	1 シアン	1	○
	マゼンダ		○
	イエロー		○
実施例5	2 シアン	1	○
	マゼンダ		○
	イエロー		○
実施例6	3 シアン	1	○
	マゼンダ		○
	イエロー		○
比較例3	4 シアン	1	×
	マゼンダ		×
	イエロー		×
比較例4	4 シアン	1	×
	マゼンダ		×
	イエロー		×

【0154】評価4：カラーブリード

図5のインクジェット記録装置を用いて、反応液1とカラーインク1～5のイエロー、マゼンダ、シアンの各イ

ンクで以下の各紙に印刷を行う。その組み合わせは下記の通りである。

実施例11：上記の印字方法で反応液1とカラーインク1を用いて得られる記録物。

実施例12：上記の印字方法で反応液1とカラーインク2を用いて得られる記録物。

実施例13：上記の印字方法で反応液2とカラーインク1を用いて得られる記録物。

比較例7：上記の印字方法で反応液は用いないで、カラーインク4のみを用いて得られる記録物。

比較例8：上記の印字方法で反応液1とカラーインク5を用いて得られる記録物。

また、評価に使用する記録紙を以下に示す。

①Xerox P紙（ゼロックス株式会社製）

②Ricopy 6200紙（リコー株式会社製）

③Xerox 4024紙（ゼロックス株式会社製）

④Neenah Bond紙（キンバリークラーク社製）

⑤Xerox R紙（ゼロックス株式会社製・再生紙）

⑥やまゆり紙（本州製紙株式会社製・再生紙）

印刷は、まず反応液を100% dutyで印刷した後、カラーインクの各色（シアン、マゼンタ、イエロー）を印字する。各色の境界部分での不均一な色の混じりの発生の有無を目視で観察し、以下の基準で評価する。反応液、インクともに吐出量は $0.07\mu\text{g}/\text{dot}$ 、密度は360dpiとする。

○：色の混じりがなく境界が鮮明な場合

△：ひげ状に色の混じりが発生した場合

×：境界がはっきりしないほど色が混じった場合

評価結果は次の表に示されるとおりである。

【表5】

評価4 カラーブリード

	カラーインク	反応液	カラーブリード
実施例11	1	1	△
実施例12	2	1	○
実施例13	3	1	△
比較例7	4	なし	×
比較例8	5	1	△

【0155】評価5：保存安定性

ガラス製サンプル瓶に以下のインク組成物50ccを入れ、60℃で2週間放置し、粘度、沈降物および異物の発生の有無を調べる。

実施例15：カラーインク1を本試験に供した。

実施例16：カラーインク2を本試験に供した。

実施例17：カラーインク3を本試験に供した。

比較例9：カラーインク4を本試験に供した。

比較例10：カラーインク5を本試験に供した。

評価は以下のように行う。

○：沈降物、異物の発生がなく、粘度変化もない。

△：沈降物、異物の発生がないが、粘度変化がある。

×：沈降物または異物の発生がある。

この評価結果は、第7表に示されるとおりであった。

【0156】評価6：目詰まり信頼性

図1のインクジェット記録装置のヘッドに、カラーインク1～5のイエロー、マゼンタ、シアンの各インクをそれぞれ充填し、10分間連続して英数字を印刷する。

その後、プリンターを停止し、キャップをせずに、温度40℃、湿度25%の環境下で、1週間放置する。放置後に再び英数字を印刷し、放置前と同等の印字品質が得られるまでに要した復帰動作の回数を調べる。なお、試験に供するインク組成物は以下の通りである。

実施例15：カラーインク1を本試験に供した。

実施例16：カラーインク2を本試験に供した。

実施例17：カラーインク3を本試験に供した。

比較例9：カラーインク4を本試験に供した。

比較例10：カラーインク5を本試験に供した。

評価の判定は以下の基準に従い行う。

20 0～2回の復帰動作で初期と同等の印字品質が得られた。 ○

3～5回の復帰動作で初期と同等の印字品質が得られた。 △

6回以上の復帰動作で初期と同等の印字品質が得られなかった。 ×

この評価結果は、第7表に示されるとおりである。

【0157】評価7：吐出安定性

インクジェットプリンターMJ-700V2C（セイコーエプソン株式会社製）にインク組成物を充填し、吐出量は $0.7\mu\text{g}/\text{dot}$ 、密度は360dpiで、常温でアルファベット文字を連続印字する。ドット抜け、およびインクの飛び散りを観察し、10回以上発生するまでの時間を調べる。

なお、試験に供するインク組成物は以下の通りである。

実施例15：カラーインク1を本試験に供した。

実施例16：カラーインク2を本試験に供した。

実施例17：カラーインク3を本試験に供した。

比較例9：カラーインク4を本試験に供した。

比較例10：カラーインク5を本試験に供した。

40 評価は以下のように行う。

48時間以上ドット抜け、またはインクの飛び散りが10回発生しない。 ○

24～48時間の内にドット抜け、またはインクの飛び散りが10回発生する。 ○

1～24時間の内にドット抜け、またはインクの飛び散りが10回発生する。 △

1時間以内にドット抜け、またはインクの飛び散りが10回以上発生する。 ×

この評価結果は、次の表に示されるとおりである。

50 【表6】

	カラーインク	評価5 保存安定性	評価6 目詰まり信頼性	評価7 吐出安定性
実施例15	1	○	○	○
実施例16	2	○	○	◎
実施例17	3	○	○	○
比較例9	4	○	○	○
比較例10	5	×	×	×

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明による方法を実施するインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物はインクチューブにより記録ヘッドに供給される。

【図2】記録ヘッドのノズル面の拡大図であり、1cが、インク組成物が吐出される複数のノズルが縦方向に並んで設けられてなるノズル面である。

【図3】図2の記録ヘッドを用いたインクジェット記録を説明する図である。図中で、31はインク組成物が印

【図4】本発明による方法を実施するインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。

【図5】本発明による方法を実施するインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクがそれぞれ独立してなり、インク組成物および反応液はインクチューブにより記録ヘッドに供給される。

【図6】記録ヘッドのノズル面の拡大図であって、51*30

* bが反応液のノズル面であり、51cがインク組成物のノズル面である。

【図7】図2の記録ヘッドを用いたインクジェット記録を説明する図である。図中で、61は反応液付着領域であり、62は反応液が付着した上にインク組成物が印字された印字領域である。

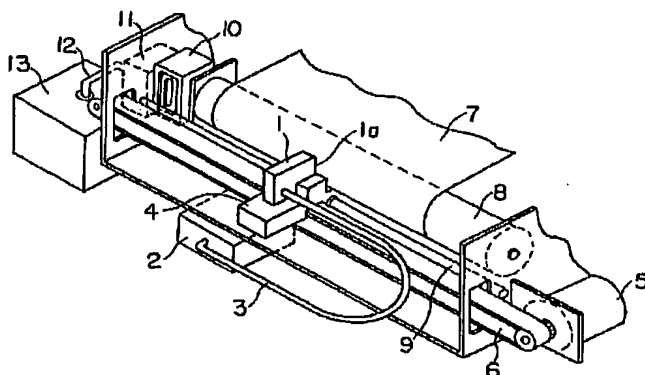
【図8】記録ヘッドの別の態様を示す図であって、吐出ノズルがすべて横方向に並べて構成されたものである。

【図9】本発明による方法を実施するインクジェット記録装置を示す図であって、この態様においては記録ヘッドとインクタンクが一体化されてなる。

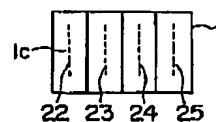
【符号の説明】

- 1, 51 記録ヘッド
- 2, 52 インクタンク
- 3 インクチューブ
- 22, 23, 24, 25 インク吐出ノズル
- 31 印字領域
- 21 反応液吐出ノズル
- 61 反応液付着領域
- 62 印字領域

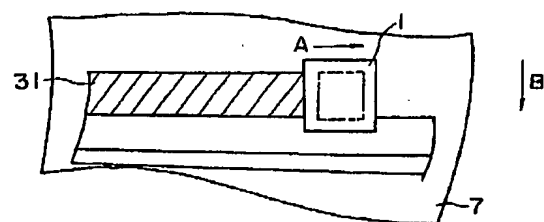
【図1】



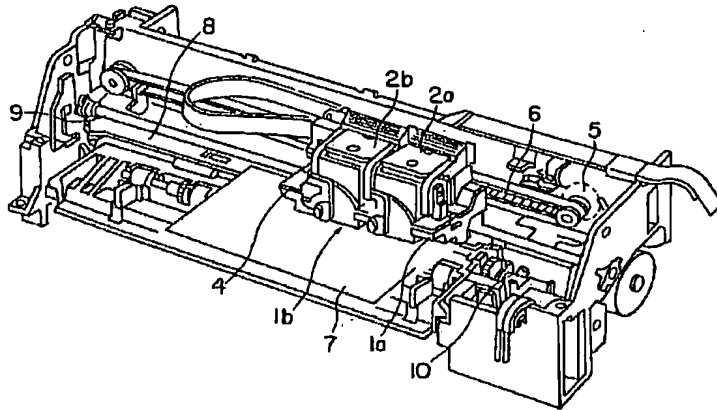
【図2】



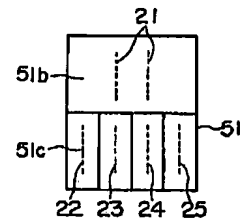
【図3】



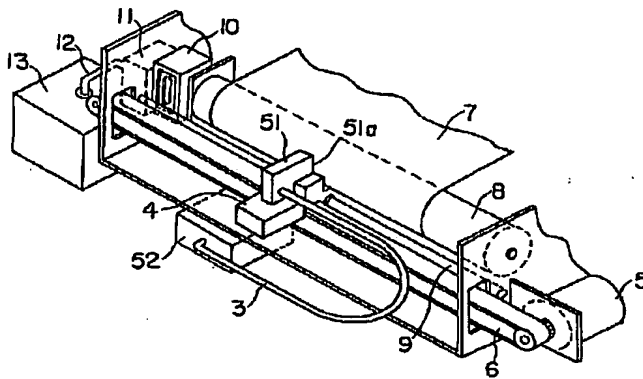
【図4】



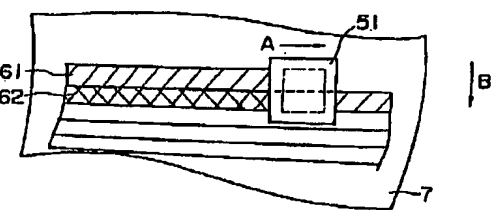
【図6】



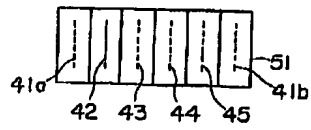
【図5】



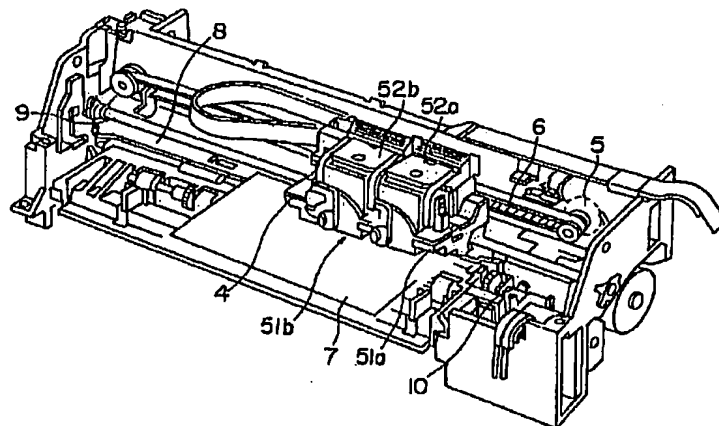
【図7】



【図8】



【図9】



【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載
 【部門区分】第3部門第3区分
 【発行日】平成15年1月15日(2003.1.15)

【公開番号】特開平11-12519
 【公開日】平成11年1月19日(1999.1.19)
 【年通号数】公開特許公報11-126
 【出願番号】特願平10-118678
 【国際特許分類第7版】

C09D 11/00

B41J 2/01

B41M 5/00

【F I】

C09D 11/00

B41M 5/00 E

B41J 3/04 101 Y

【手続補正書】

【提出日】平成14年10月7日(2002.10.7)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】色材と、水と、水溶性有機溶剤と、ポリマー微粒子とを含んでなるインク組成物であって、該ポリマー微粒子が、皮膜形成能を有し、かつ紫外線吸収能および／または光安定化能を有するポリマーからなるものである、インク組成物。

【請求項2】前記ポリマー微粒子が、紫外線吸収剤および／または光安定化剤を含有してなるポリマーからなるものである、請求項1記載のインク組成物。

【請求項3】前記紫外線吸収剤または光安定化剤が、ベンゾフェノン系紫外線吸収剤、ベンゾトリアゾール系紫外線吸収剤、ヒンダードフェノール系紫外線吸収剤、サリチレート系紫外線吸収剤、シアノアクリレート系紫外線吸収剤、およびニッケル錯塩系紫外線吸収剤、ならびにヒンダードアミン系光安定化剤からなる群から選択されるものである、請求項2に記載のインク組成物。

【請求項4】前記ポリマー微粒子が、紫外線吸収能および／または光安定化能を有する部位を構造中に有するポリマーからなるものである、請求項1に記載のインク組成物。

【請求項5】前記紫外線吸収能または光安定化能を有する部位が、ベンゾフェノン骨格、ベンゾトリアゾール骨格、ヒンダードフェノール骨格、サリチレート骨格、シアノアクリレート骨格、およびヒンダードアミン骨格からなる群から選択されるものである、請求項4に記載の

インク組成物。

【請求項6】前記ポリマー微粒子が30℃以下のガラス転移点を有するものである、請求項1～5のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項7】前記水溶性有機溶剤が180℃以上の沸点を有するものである、請求項1～6のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項8】前記ポリマー微粒子が、熱可塑性ポリマーを主成分とするポリマーからなるものである、請求項1～7のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項9】前記熱可塑性ポリマーが、エチレン-酢酸ビニル共重合体、エチレン-アクリル酸エチル共重合体、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリ(メタ)アクリル酸エステル、(メタ)アクリル酸-スチレン共重合体、(メタ)アクリル酸エステル-(メタ)アクリル酸共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-イタコン酸エステル共重合体、ポリ酢酸ビニル、ポリエステル、ポリウレタン、およびポリアミドからなる群から選択されるものである、請求項8記載のインク組成物。

【請求項10】前記ポリマー微粒子が、単粒子構造を有するものである、請求項1～9のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項11】前記ポリマー微粒子が、カルボキシル基またはスルホン酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項10に記載のインク組成物。

【請求項12】前記ポリマー微粒子が、コア部分とそれを囲むシェル層とからなるコアシェル構造を有するものである、請求項1～9のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項13】シェル層がカルボキシル基またはスルホン酸基のいずれかの官能基を有するものである、請求項

12に記載のインク組成物。

【請求項14】前記ポリマー微粒子の粒径が5nm～200nmである、請求項1～13のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項15】前記ポリマー微粒子が、ポリマーエマルジョンの分散粒子としてインク組成物中に分散されてなる、請求項1～14のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項16】前記ポリマーエマルジョンが30℃以下の最低成膜温度を有するものである、請求項15に記載のインク組成物。

【請求項17】前記色材が染料または顔料である、請求項1～16のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項18】インクジェット記録方法に用いられる、請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物。

【請求項19】インク組成物を付着させて記録媒体に印字を行う記録方法であって、インク組成物として請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、記録方法。

【請求項20】インク組成物の液滴を吐出し、該液滴を記録媒体に付着させて印字を行うインクジェット記録方法であって、インク組成物として請求項1～18のいずれか一項に記載のインク組成物を用いる、インクジェット記録方法。

【請求項21】記録媒体に請求項1～17のいずれか一項に記載のインク組成物と、該インク組成物と接触して凝集物を生成する反応剤を含んでなる反応液とを付着させて画像を形成する工程を含んでなる、記録方法。

【請求項22】前記インク組成物および／または前記反応液がインクジェット記録方法によって記録媒体に付着される、請求項21に記載の記録方法。

【請求項23】前記反応液が、反応剤と、水溶性有機溶媒と、水とを少なくとも含んでなるものである、請求項22に記載の記録方法。

【請求項24】前記反応剤が、多価金属塩またはポリアリルアミンもしくはその誘導体である、請求項23記載の記録方法。